

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-20327  
(P2003-20327A)

(43) 公開日 平成15年1月24日 (2003.1.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース* (参考)
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 F 0 7 2
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24	C F C 4 J 0 3 6
// C 0 8 L 63:00		C 0 8 L 63:00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-208785(P2001-208785)

(22) 出願日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社  
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 江草 繁

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 飛澤 晃彦

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 浦田 佳輝

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、これを用いたプリプレグ及び積層板

(57) 【要約】

【課題】 低誘電率かつ低吸水性の樹脂組成物、プリプレグおよび積層板を提供することである。

【解決手段】 本発明の樹脂組成物は、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂 (A1) およびポリブタジエン変性フェノール樹脂 (B) を含むものである。また、本発明のプリプレグは、上記樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするプリプレグである。また、本発明の積層板は、上記プリプレグを1枚または2枚以上重ね合わせ加熱加圧してなるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂(A1)およびポリブタジエン変性フェノール樹脂(B)を含むことを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂(A1)、臭素化エポキシ樹脂(A2)およびポリブタジエン変性フェノール樹脂(B)を含むことを特徴とする樹脂組成物。

【請求項3】 前記シクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂は、ジシクロペンタジエン骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂である請求項1または2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】 前記シクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂は、樹脂組成物全体の5～50重量%である請求項1ないし3のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項5】 前記臭素化エポキシ樹脂(A2)は、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂である請求項2ないし4のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項6】 前記ポリブタジエン変性フェノール樹脂(B)は、水酸基当量が200～2000である請求項1ないし5のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載の樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするプリプレグ。

【請求項8】 請求項7に記載のプリプレグを1枚または2枚以上重ね合わせ加熱加圧してなることを特徴とする積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は樹脂組成物、これを用いたプリプレグ及び積層板に関する。

【0002】

【従来の技術】ノート型パーソナルコンピュータ、携帯電話、伝送装置等の情報処理用機器は小型化が求められている。LSI等の電子部品を搭載するプリント配線板においても小型軽量化の要求は強くなっている。小型軽量化のためには配線巾を小さくすることやスルーホール径を小さくし、メッキ厚を薄くすることが必要である。しかし、メッキ厚を薄くした場合、熱衝撃時にメッキクラックが発生する恐れがあり、プリント板の耐熱性が要求される。また同時にこれらの情報処理用機器の高速化も要求されておりCPUクロック周波数が高くなっている。そのため信号の伝搬速度の高速化が要求されており、高速化に有利な誘電率の低いプリント板であることが必要である。

【0003】これらに対し、誘電率の低いフッ素樹脂やポリフェニレンエーテル樹脂などの熱可塑性樹脂の適用が提案されているが、作業性／加工性が悪く信頼性に欠け、更にエポキシ樹脂に比べて非常に高価であるなどの問題があった。また熱硬化性の1, 2-ポリブタジエン

を主成分とするポリブタジエン樹脂は低誘電率であるが、密着性に劣り耐熱性が不十分であった。ポリフェニレンエーテル樹脂100重量部に対し1, 2-ポリブタジエン樹脂5～20重量部、架橋性モノマー5～10重量部及びラジカル架橋剤を配合した組成物が知られているが、分子量数千の1, 2-ポリブタジエン樹脂を用いた場合には、溶媒を用いた場合にタックが残り、ガラス基材等に塗布、含浸して得られるプリプレグがタックフリーの状態を維持できないので実用上の問題があった。一方、高分子量の1, 2-ポリブタジエンを用いる方法があるが、この方法によれば溶媒への溶解性が低下して溶液が高粘度になり、このことにより流動性が低下してやはり実用上問題となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低誘電率かつ低吸水性の樹脂組成物、プリプレグおよび積層板を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(8)の本発明により達成される。

(1) ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂(A1)およびポリブタジエン変性フェノール樹脂(B)を含むことを特徴とする樹脂組成物。

(2) ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂(A1)、臭素化エポキシ樹脂(A2)およびポリブタジエン変性フェノール樹脂(B)を含むことを特徴とする樹脂組成物。

(3) 前記シクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂は、ジシクロペンタジエン骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂である上記(1)または(2)に記載の樹脂組成物。

(4) 前記シクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂は、樹脂組成物全体の5～50重量%である上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(5) 前記臭素化エポキシ樹脂(A2)は、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂である上記(2)ないし(4)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(6) 前記ポリブタジエン変性フェノール樹脂(B)は、水酸基当量が200～2000である上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(7) 上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするプリプレグ。

(8) 上記(7)に記載のプリプレグを1枚または2枚以上重ね合わせ加熱加圧してなることを特徴とする積層板。

【0006】

【発明の実施形態】以下、本発明の樹脂組成物、プリプレグおよび積層板について詳細に説明する。本発明の樹脂組成物は、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ

シ樹脂(A1)およびポリブタジエン変性フェノール樹脂(B)を含むものである。また、本発明のプリプレグは、上記樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするプリプレグである。また、本発明の積層板は、上記プリプレグを1枚または2枚以上重ね合わせ加熱加圧してなるものである。

【0007】以下、樹脂組成物について説明する。本発明ではジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂を用いるものである。これにより、誘電特性と低吸水性を向上することができる。ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂は、特に限定されるものではないが、ジシクロペンタジエン骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。これにより、上記効果に加え、低熱膨張性を付与(耐熱性を向上)することができる。前記ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、400~2000が好ましく、特に500~1500が好ましい。

【0008】前記ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂は、特に限定されないが、樹脂組成物全体の5~50重量%が好ましく、特に10~40重量%が好ましい。ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂が前記下限値未満であると誘電特性を向上する効果が不十分である場合があり、前記上限値を超えると硬化物の靱性が低下する場合がある。

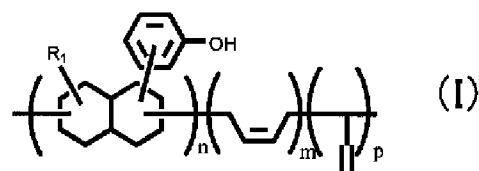
【0009】本発明では、前記ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂(A1)と臭素化エポキシ樹脂(A2)とを併用することが好ましい。これにより、上記低誘電性、低吸水性に加え、難燃性を向上することができる。また、金属箔との密着性を向上することができる。また、前記臭素化エポキシ樹脂は、特に限定されないが、エポキシ樹脂全体の50~95重量%が好ましく、特に60~80重量%が好ましい。臭素化エポキシ樹脂が前記範囲内であると低誘電率、低吸水性および難燃性のバランスに優れる。前記臭素化エポキシ樹脂(A2)は特に限定されるものではないが、臭素化率は35~60%が好ましく、特に40~50%が好ましく、エポキシ当量は350~500が好ましく、特に380~420が好ましい。

【0010】また、前記ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂(A1)および/または臭素化エポキシ樹脂(A2)にフェノールノボラックエポキシ樹脂またはクレゾールノボラックエポキシ樹脂(A3)を併用しても良い。これにより、ガラス転移温度(耐熱特性)を向上することができる。ガラス転移温度が向上すると、半田耐熱性、高温時の機械的特性が向上する。前記フェノールノボラックエポキシ樹脂またはクレゾールノボラックエポキシ樹脂(A3)は、特に限定されないが、エポキシ樹脂全体の5~50重量%が好ましく、特に10~30重量%が好ましい。

【0011】本発明では、ポリブタジエン変性フェノール

樹脂を前記ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂と併用するものである。これにより、前記ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂の硬化剤として作用するとともに、特に誘電率を低下することができる。ポリブタジエン変性フェノール樹脂はモル分極/モル体積の小さい $-CH_2-$ を高い割合で有しているため、嵩高い構造となり、誘電率を低下することができる。また、ポリブタジエン変性フェノール樹脂と前述したジシクロペンタジエン骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂との組合せで、上記効果に加え、低吸水性かつ吸湿時の半田耐熱性を向上することができる。ポリブタジエン変性フェノール樹脂としては、例えば式(I)で示すものが挙げられる。

【化1】



式(I)において、R1はHまたは $CH_3$ である。nは1~4の整数であり、m、pは実質的に0である。即ち、ポリブタジエンは環状構造となり、線状骨格は殆どみられない。かかる構造のポリブタジエン変性フェノール樹脂として日本石油化学社製のPP-700-300がある。また、前記ポリブタジエン変性フェノール樹脂は、エポキシ樹脂全体100重量部に対して50~150重量%が好ましく、特に90~110重量%が好ましい。前記ポリブタジエン変性フェノール樹脂が前記範囲内であると吸水が低くなり、またガラス転移温度が高くなる。更に、前記ポリブタジエン変性フェノール樹脂の水酸基当量は、特に限定されないが、200~2000であることが好ましく、特に300~700が好ましい。水酸基当量が前記下限値未満であると誘電特性の向上効果が低下する場合があり、前記上限値を超えるとエポキシ樹脂の硬化剤としては架橋密度が低下する場合がある。また、耐熱性を向上させるために、例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂などのノボラック型フェノール樹脂を併用してもよい。

【0012】本発明の樹脂組成物は、特定のエポキシ樹脂と特定のフェノール樹脂を含有してなるものであるが、硬化速度を調整するために硬化促進剤を用いることができる。硬化促進剤としては、イミダゾール化合物、有機リン化合物、第3級アミン、第4級アンモニウム塩などが用いられる。これらの促進剤は何種類かを併用することも可能である。配合量はエポキシ樹脂全体100重量部に対して0.01~5重量%が好ましい。前記範囲内であると硬化促進効果と保存安定性とのバランスに優れる。また、本発明の目的に反しない範囲において、カップリング剤、その他の成分を添加することは差し支え

ない。

【0013】次に、プリプレグ及び積層板について説明する。本発明の樹脂組成物は種々の形態で利用されるが、基材に含浸する際には通常溶剤が使用される。用いられる溶剤は樹脂組成物に対して良好な溶解性を示すことが必要であるが、悪影響を及ぼさない範囲で貧溶媒を使用しても構わない。使用される溶剤の例を挙げると、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、メチルセルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチル、エチレングリコールジメチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド等があり、これらは何種類かを併用して用いることもできる。

【0014】本発明の樹脂組成物を溶剤に溶解して得られるワニスにはガラス繊維、ガラス不織布紙等のガラス繊維基材、あるいは、アラミド繊維基材等のガラス以外を成分とする布等の基材に塗布、含浸させ、80〜200℃で乾燥させることによりプリント配線板用プリプレグを得ることが出来る。含浸させる方法は、通常のプリプレグを作成する際に用いる方法を採用することができる。プリプレグは加熱加圧してプリント配線板を製造することに用いられるが、本発明の樹脂組成物は、低吸水性で耐熱性に優れ、かつ誘電率の低い特性を有する樹脂組成物であり、積層板・金属張積層板等に好適に使用されるものである。

【0015】以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0016】

【実施例】実施例1

(ワニスの調製) ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂(大日本インキ社製エピクロンHP7200H)40重量部、プロモ化ビスフェノールAエポキシ樹脂(大日本インキ社製エピクロン153)60重量部、ポリブタジエン変性フェノール樹脂(日本石油化学社製PP-700-300)90重量部、及び2-メチル-4-エチルイミダゾール(2E4MZ)0.005重量部に、メチルエチルケトンを加えて溶解し、不揮発分濃度60%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0017】(積層板の製造) 前記ワニスをを用いて、ガラスクロス(厚さ0.1mm、日東紡績(株)製)100部にワニス固形分で80部含浸させて、150℃の乾燥機で5分乾燥させ、樹脂含有量45%のプリプレグを作成した。上記プリプレグを10枚を重ね、上下に厚さ35μmの電解銅箔を重ねて、圧力40kgf/cm<sup>2</sup>、温度190℃で120分加熱加圧成形を行い、厚さ1.0mmの両面銅張積層板を得た。

【0018】実施例2

ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂(大日本インキ社製エピクロンHP7200H)30重量部、プロモ化ビスフェノールAエポキシ樹脂(大日本インキ社製

エピクロン153)70重量部、ポリブタジエン変性フェノール樹脂(日本石油化学社製PP-700-300)95重量部とした以外は、実施例1と同様に行った。

【0019】実施例3

ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂(大日本インキ社製エピクロンHP7200H)20重量部、プロモ化ビスフェノールAエポキシ樹脂(大日本インキ社製エピクロン153)60重量部、ポリブタジエン変性フェノール樹脂(日本石油化学社製PP-700-300)100重量部とし、3官能エポキシ樹脂(住友化学社製TMH-574)20重量部を添加した以外は、実施例1と同様に行った。

【0020】実施例4

ポリブタジエン変性フェノール樹脂(日本石油化学社製PP-700-300)を70重量部とし、ジシクロペンタジエン変性フェノールノボラック樹脂(日本石油化学社製DPP-6115H)20重量部を添加した以外は、実施例1と同様に行った。

【0021】実施例5

ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂(大日本インキ社製エピクロンHP7200H)45重量部、プロモ化ビスフェノールAエポキシ樹脂(大日本インキ社製エピクロン153)55重量部とした以外は、実施例1と同様に行った。

【0022】実施例6

ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂(大日本インキ社製エピクロンHP7200H)5重量部、プロモ化ビスフェノールAエポキシ樹脂(大日本インキ社製エピクロン153)95重量部とした以外は、実施例1と同様に行った。

【0023】実施例7

ポリブタジエン変性フェノール樹脂(日本石油化学社製PP-700-300)を80重量部とした以外は、実施例1と同様に行った。

【0024】実施例8

ポリブタジエン変性フェノール樹脂(日本石油化学社製PP-700-300)を120重量部とした以外は、実施例1と同様に行った。

【0025】比較例1

ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂(大日本インキ社製エピクロンHP7200H)を添加せずに、プロモ化ビスフェノールAエポキシ樹脂(大日本インキ社製エピクロン153)を100重量部とした以外は、実施例1と同様に行った。

【0026】比較例2

ポリブタジエン変性フェノール樹脂(日本石油化学社製PP-700-300)の代わりに、フェノールノボラック樹脂(大日本インキ社製フェノライトTD2090)を使用した以外は、実施例1と同様に行った。

【0027】得られた積層板の半田耐熱性、ピール強度、吸水率についてはJIS C 6481に準じて測定し、半田耐熱性は煮沸2時間の吸湿処理を行った後、260℃の半田槽に120秒浸漬した後の外觀の異常の有無を調べた。○は異常なし、△はミーズリング、×はフクレ発生を表す。ガラス転移温度は粘弾性法により  $\tan \delta$

$\tan \delta$  のピーク温度から求めた。誘電率、誘電正接の測定はJIS C 481に準じて行い、周波数1MHzの静電容量を測定して求めた。これらの結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
配合量 (重量部)	エポキシHP-7200H <sup>1)</sup>	40	30	20	40	45	5	40	40
	エポキシ153 <sup>2)</sup>	60	70	80	60	55	95	90	90
	TMH-574 <sup>3)</sup>			20					
	PP-700-300 <sup>4)</sup>	90	95	100	70	90	90	80	120
	DPP-6115H <sup>5)</sup>			20					
	2E4MZ	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
特性	ガラス転移温度(℃)	171	170	173	170	168	169	168	167
	吸水率 <sup>6)</sup>	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05
	誘電率(1MHz)	3.9	4.0	3.9	4.0	4.0	4.2	4.0	4.0
	誘電正接(1MHz)	0.010	0.010	0.009	0.011	0.010	0.011	0.010	0.010
	半田耐熱性 <sup>7)</sup>	異常ナシ	異常ナシ	異常ナシ	異常ナシ	異常ナシ	異常ナシ	○○△	○○△
	ピール強度(KN/m)	1.5	1.6	1.5	1.4	1.2	1.4	1.4	1.5

項目		比較例1	比較例2
配合量 (重量部)	エポキシHP-7200H <sup>1)</sup>		40
	エポキシ153 <sup>2)</sup>	100	60
	PP-700-300 <sup>4)</sup>	90	
	フェノールTD2090 <sup>8)</sup>		90
	2E4MZ	0.005	0.005
特性	ガラス転移温度(℃)	145	160
	吸水率 <sup>6)</sup>	0.12	0.08
	誘電率(1MHz)	4.6	4.8
	誘電正接(1MHz)	0.015	0.018
	半田耐熱性 <sup>7)</sup>	○××	○○△
	ピール強度(KN/m)	1.5	1.4

表1の注

- 1) 大日本インキ社製ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂(エポキシ樹脂重量平均分子量: 830)
- 2) 大日本インキ社製ブロモ化ビスフェノールAエポキシ樹脂(エポキシ当量: 400)
- 3) 住友化学社製3官能エポキシ樹脂(水酸基当量: 325)
- 4) 日本石油社製ポリブタジエン変性フェノール樹脂(水酸基当量: 325)
- 5) 日本石油社製ジシクロペンタジエン変性フェノールノボラック樹脂(水酸基当量: 185)
- 6) 乾燥処理50℃で24時間行った後、重量①を測定23℃の水に24時間浸漬した後
- 7) 煮沸2時間の吸湿処理を行った後、260℃の半田

槽に20秒浸漬した後の外觀

8) 大日本インキ社製フェノールノボラック樹脂

【0029】表1に示すように実施例1ないし9にて得られた積層板は、比較例のものに比べて低誘電率、低吸水性である。特に、実施例1～6で得られた積層板は、半田耐熱性に優れ、実施例1～3で得られた積層板はピール強度に優れる。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、低誘電率および低吸水性を向上した樹脂組成物を提供することができる。また、特定のエポキシ樹脂を含むことにより、特に難燃性、密着性を向上することができる。本発明の樹脂組成物をブリブレッグ、積層板にすることにより、低吸水性で高耐熱性を有し、かつ誘電率が低い特性を提供できる

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB06 AB09 AB28  
AB29 AD13 AD26 AD29 AE01  
AG03 AG17 AH02 AH21 AK05  
AK14 AL12 AL13  
4J036 AD09 AJ08 AJ11 FB07 FB08  
JA08 JA11 KA01

DETAILED DESCRIPTION

-----

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the prepreg and the laminate sheet which used a resin composition and this.

[0002]

[Description of the Prior Art] Apparatus for information processing, such as a note type personal computer, a cellular phone, and transmission equipment, is asked for the miniaturization. Also in the printed wired board in which electronic parts, such as LSI, are carried, the demand of the small weight saving is strong. It is required to make small to make wiring width small for a small weight saving and the diameter of a through hole, and to make plating thickness thin. However, when plating thickness is made thin, there is a possibility that a plating crack may occur at the time of a thermal shock, and the heat resistance of the printed circuit board is required. Improvement in the speed of these apparatus for information processing is also demanded simultaneously, and CPU clock frequency is high. Therefore, improvement in the speed of the propagation rate of a signal is demanded, and it is required to be the printed circuit board with a low dielectric constant advantageous to improvement in the speed.

[0003] Although application of thermoplastics, such as a fluoro-resin with a low dielectric constant and polyphenylene ether resin, was proposed to these, workability/processability lacked in reliability bad, and also there were problems, like compared with an epoxy resin, it is dramatically expensive, and is. Although the polybutadiene resin which uses thermosetting 1,2-polybutadiene as the main ingredients was a lower dielectric constant, it was inferior to adhesion and heat resistance was insufficient. Although the constituent which blended 1, five to 2-polybutadiene-resin 20 weight section, five to cross-linking monomer 10 weight section, and the radical cross linking agent to polyphenylene-ether-resin 100 weight section is known, When 1 with 1000 molecular weights and 2-polybutadiene resin were used, when a solvent was used, the tack remained, and since the prepreg produced by applying to a glass base material etc. and being impregnated could not maintain the state of being tack-free, there was a practical problem. On the other hand, although there is a method of using the 1,2-polybutadiene of the amount of polymers, according to this method, the solubility to a solvent falls, a solution becomes hyperviscosity, mobility falls by this, and it becomes a problem practically too.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to provide a lower dielectric constant and the resin composition of low water absorption property, prepreg, and a laminate sheet.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (8).

(1) A resin composition containing an epoxy resin (A1) and polybutadiene modified phenol resin (B) which have a dicyclopentadiene skeleton.

- (2) A resin composition containing an epoxy resin (A1), brominated epoxy resin (A2), and polybutadiene modified phenol resin (B) which have a dicyclopentadiene skeleton.
- (3) A resin composition the above (1) whose epoxy resin which has said cyclopentadiene skeleton is novolak type epoxy resin which has a dicyclopentadiene skeleton, or given in (2).
- (4) The above (1) whose epoxy resin which has said cyclopentadiene skeleton is 5 to 50% of the weight of the whole resin composition thru/or a resin composition given in either of (3).
- (5) A resin composition the above (2) in which said brominated epoxy resin (A2) is a tetrabromobisphenol A type epoxy resin thru/or given in either of (4).
- (6) The above (1) whose hydroxyl equivalents of said polybutadiene modified phenol resin (B) are 200-2000 thru/or a resin composition given in either of (5).
- (7) Prepreg making a resin composition the above (1) thru/or given in either of (6) come to impregnate a substrate.
- (8) A laminate sheet characterized for prepreg given in the above (7) by one sheet or piling up two or more sheets, and making suit and carrying out heat pressing.

[0006]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the resin composition of this invention, prepreg, and a laminate sheet are explained in detail. The resin composition of this invention contains the epoxy resin (A1) and polybutadiene modified phenol resin (B) which have a dicyclopentadiene skeleton. It is prepreg, wherein the prepreg of this invention makes the above-mentioned resin composition come to impregnate a substrate. The laminate sheet of this invention is one sheet or a thing which is piled up two or more sheets, and makes suit and carries out heat pressing about the above-mentioned prepreg.

[0007] Hereafter, a resin composition is explained. The epoxy resin which has a dicyclopentadiene skeleton is used in this invention. Thereby, dielectric characteristics and low water absorption property can be improved. Although the epoxy resin in particular that has a dicyclopentadiene skeleton is not limited, its novolak type epoxy resin which has a dicyclopentadiene skeleton is preferred. Thereby, in addition to the above-mentioned effect, low-thermal-expansion nature can be given (heat resistance is improved). Although the weight average molecular weight in particular of the epoxy resin which has said dicyclopentadiene skeleton is not limited, 400-2000 are preferred and especially 500-1500 are preferred.

[0008] Although the epoxy resin in particular that has said dicyclopentadiene skeleton is not limited, 5 to 50% of the weight of its whole resin composition is especially preferred, and its 10 to 40 % of the weight is preferred. The effect of improving dielectric characteristics as the epoxy resin which has a dicyclopentadiene skeleton is less than said lower limit may be insufficient, and if said upper limit is exceeded, the toughness of a hardened material may fall.

[0009] It is preferred to use together the epoxy resin (A1) which has said dicyclopentadiene skeleton, and brominated epoxy resin (A2) in this invention. Thereby, in addition to the above-mentioned low dielectric and low water absorption property, fire retardancy can be improved. Adhesion with a metallic foil can be improved. Although said brominated epoxy resin in particular is not limited, 50 to 95% of the weight of its whole epoxy resin is especially preferred, and its 60 to 80 % of the weight is preferred. It excels that brominated epoxy resin is said within the limits in a lower dielectric constant,



low water absorption property, and fire-resistant balance. Although said brominated epoxy resin (A2) in particular is not limited, 35 to 60% of a bromination rate is desirable, and 40 to 50% is especially preferred, and as for a weight per epoxy equivalent, 350-500 are preferred, and especially 380-420 are preferred.

[0010]Phenol novolak epoxy resin or cresol novolak epoxy resin (A3) may be used together to the epoxy resin (A1) and/or brominated epoxy resin (A2) which have said dicyclopentadiene skeleton. Thereby, glass transition temperature (heat resistance characteristics) can be improved. Improvement in glass transition temperature will raise solder heat resistance and the mechanical property at the time of an elevated temperature. Although said phenol novolak epoxy resin or cresol novolak epoxy resin (A3) in particular is not limited, 5 to 50% of the weight of its whole epoxy resin is especially preferred, and its 10 to 30 % of the weight is preferred.

[0011]Polybutadiene modified phenol resin is used together with the epoxy resin which has said dicyclopentadiene skeleton in this invention. The thing which consider it as the hardening agent of the epoxy resin which has said dicyclopentadiene skeleton by this, and acts and to fall especially in both dielectric constants can be performed. Since polybutadiene modified phenol resin has small  $-\text{CH}_2-$  of molar polarization/molar volume at a high rate, it serves as a bulky structure and can fall a dielectric constant. In addition to the above-mentioned effect, low water absorption and the solder heat resistance at the time of moisture absorption can be improved in the combination of polybutadiene modified phenol resin and the novolak type epoxy resin which has the dicyclopentadiene skeleton mentioned above. As polybutadiene modified phenol resin, what is shown, for example by formula (I) is mentioned.

[Formula 1]

In formula (I),  $\text{R}_1$  is H or  $\text{CH}_3$ .  $n$  is an integer of 1-4 and  $m$  and  $p$  are 0 substantially. That is, polybutadiene serves as cyclic structure and most line skeletons are not seen. There is PP-700-300 by the Nippon Oil chemicals company as polybutadiene modified phenol resin of this structure. As for said polybutadiene modified phenol resin, 50 to 150 % of the weight is preferred to whole epoxy resin 100 weight section, and its 90 to 110 % of the weight is especially preferred. Water absorption becomes it low that said polybutadiene modified phenol resin is said within the limits, and glass transition temperature becomes high. Although the hydroxyl equivalent in particular of said polybutadiene modified phenol resin is not limited, it is preferred that it is 200-2000, and especially 300-700 are preferred. The improved effect of dielectric characteristics may fall that a hydroxyl equivalent is less than said lower limit, and if said upper limit is exceeded, crosslinking density may fall as a hardening agent of an epoxy resin. In order to raise heat resistance, novolac type phenol resin, such as phenol novolak resin and cresol novolak resin, may be used together, for example.

[0012]Although a resin composition of this invention comes to contain a specific epoxy resin and specific phenol resin, a hardening accelerator can be used for it in order to adjust a cure rate. As a hardening accelerator, an imidazole compound, an organophosphorus compound, tertiary amine, quaternary ammonium salt, etc. are used. These accelerators can also use several kinds together. 0.01 to 5 % of the weight of loadings is preferred to whole epoxy resin 100 weight section. It excels that it is said

within the limits in balance of a hardening facilitatory effect and preservation stability. Adding an ingredient of a coupling agent and others does not interfere in a range which is not contrary to the purpose of this invention.

[0013]Next, prepreg and a laminate sheet are explained. Although a resin composition of this invention is used with various gestalten, when a substrate is impregnated, a solvent is usually used. Although a solvent used needs to show good solubility to a resin composition, a poor solvent may be used in the range which does not have an adverse effect. When an example of a solvent used is given, for example Acetone, methyl ethyl ketone, There are cyclohexanone, toluene, xylene, methyl Cellosolve, propylene glycol monomethyl ether, ethyl acetate, ethyleneglycol dimethyl ether, N.N-dimethylformamide, etc., and these can also use together and use several kinds.

[0014]A varnish produced by dissolving in a solvent a resin composition of this invention Glass fiber substrates, such as a glass cloth and nonwoven glass fabric paper, Or prepreg for printed wired boards can be obtained by applying to substrates, such as cloth which makes it an ingredient except glass, such as aramid fiber bases, impregnating with them, and making it dry at 80-200 \*\*. The method of impregnating can take a method of using, when creating the usual prepreg. Although used for carrying out heat pressing of the prepreg and manufacturing a printed wired board, a resin composition of this invention is a resin composition which is excellent in heat resistance by low water absorption, and has the characteristic that a dielectric constant is low, and is used suitably for a laminate sheet, a metal tension laminate sheet, etc.

[0015]Hereafter, although an example and a comparative example explain this invention, this invention is not limited to this.

[0016]

[Example]Example 1 (preparation of varnish) dicyclopentadiene-skeleton content epoxy resin (Dainippon Ink Epiclone HP7200H) 40 weight section, Bromo-ized bisphenol A epoxy resin (Dainippon Ink Epiclone 153) 60 weight section, Methyl ethyl ketone was added to polybutadiene modified-phenol-resin (PP-700-300 by Nippon Oil chemicals company) 90 weight section, and 2-methyl-4-ethylimidazole (2E4MZ) 0.005 weight section, it dissolved in them, and the epoxy resin varnish of 60% of nonvolatile matter concentration was prepared.

[0017](Manufacture of a laminate sheet) Impregnated 100 copies of glass fabrics (0.1 mm in thickness, Nitto Boseki Co., Ltd. make) with 80 copies by varnish solid content, it was made to dry at a 150 \*\* dryer furnace for 5 minutes using said varnish, and the prepreg of 45% of the resin content was created. Ten sheets were piled up for the above-mentioned prepreg, 35-micrometer-thick electrolytic copper foil was piled up up and down, heat pressure molding was performed at pressure 40 kgf/cm<sup>2</sup> and the temperature of 190 \*\* for 120 minutes, and 1.0-mm-thick double-sided copper clad laminate was obtained.

[0018]Example 2 dicyclopentadiene-skeleton content epoxy resin (Dainippon Ink Epiclone HP7200H) 30 weight section, It carried out like Example 1 except having considered it as bromo-ized bisphenol A epoxy resin (Dainippon Ink Epiclone 153) 70 weight section and polybutadiene modified-phenol-resin (PP-700-300 by Nippon Oil chemicals company) 95 weight section.

[0019]Example 3 dicyclopentadiene-skeleton content epoxy resin (Dainippon Ink Epiclone HP7200H) 20 weight section, Bromo-ized bisphenol A epoxy resin (Dainippon Ink

Epiclon 153) 60 weight section, It was considered as polybutadiene modified-phenol-resin (PP-700-300 by Nippon Oil chemicals company) 100 weight section, and carried out like Example 1 except having added 3 organic-functions epoxy resin (TMH-574 by Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 20 weight section.

[0020]Example 4 polybutadiene modified phenol resin (PP-700-300 by the Nippon Oil chemicals company) was made into 70 weight sections, and it carried out like Example 1 except having added dicyclopentadiene denaturation phenol novolak resin (Nippon Oil Co., Ltd. make DPP-6115H) 20 weight section.

[0021]It carried out like Example 1 except having used example 5 dicyclopentadiene-skeleton content epoxy resin (Dainippon Ink Epiclon HP7200H) 45 weight section and bromo-ized bisphenol A epoxy resin (Dainippon Ink Epiclon 153) 55 weight section.

[0022]It carried out like Example 1 except having considered it as example 6 dicyclopentadiene-skeleton content epoxy resin (Dainippon Ink Epiclon HP7200H) 5 weight section and bromo-ized bisphenol A epoxy resin (Dainippon Ink Epiclon 153) 95 weight section.

[0023]It carried out like Example 1 except having made example 7 polybutadiene modified phenol resin (PP-700-300 by the Nippon Oil chemicals company) into 80 weight sections.

[0024]It carried out like Example 1 except having made example 8 polybutadiene modified phenol resin (PP-700-300 by the Nippon Oil chemicals company) into 120 weight sections.

[0025]It carried out like Example 1 except having made the bromo-ized bisphenol A epoxy resin (Dainippon Ink Epiclon 153) into 100 weight sections, without adding a comparative example 1 dicyclopentadiene-skeleton content epoxy resin (Dainippon Ink Epiclon HP7200H).

[0026]Instead of comparative example 2 polybutadiene modified phenol resin (PP-700-300 by the Nippon Oil chemicals company), it carried out like Example 1 except having used phenol novolak resin (Dainippon Ink FENO light TD2090).

[0027]About the solder heat resistance of the obtained laminate sheet, peel strength, and water absorption, it measured according to JIS C 6481, and solder heat resistance investigated the existence of the abnormalities of the appearance after being immersed in a 260 °C solder tub for 120 seconds, after performing moisture absorption processing of boiling 2 hours. O Abnormality nothing and \*\* express measling and x expresses blistering generating. It asked for glass transition temperature from the peak temperature of  $\tan \delta$  by the viscoelasticity method. Measurement of the dielectric constant and the dielectric dissipation factor was performed according to JIS C 481, and electric capacity with a frequency of 1 MHz was measured and calculated. These results are shown in Table 1.

[0028]

[Table 1]

The dicyclopentadiene skeleton content epoxy resin by notes 1 Dainippon Ink of Table 1 (epoxy-resin weight average molecular weight: 830)

2) Dainippon Ink bromo-ized bisphenol A epoxy resin (weight per epoxy equivalent: 400)

3) 3 organic-functions epoxy resin by Sumitomo Chemical Co., Ltd. (hydroxyl equivalent: 325)

4) Polybutadiene modified phenol resin by Nippon Oil Co., Ltd. (hydroxyl equivalent: 325)

5) Nippon Oil Co., Ltd. make dicyclopentadiene denaturation phenol novolak resin (hydroxyl equivalent: 185)

6) Phenol novolak resin by appearance 8 Dainippon Ink after carrying out by 50 \*\* of drying processes for 24 hours, and weight \*\* is immersed in the water of 23 \*\* of measurement for 24 hours, performing moisture absorption processing of 7 boiling 2 hours and being immersed in a 260 \*\* solder tub for 20 seconds [0029]The laminate sheets obtained in Examples 1 thru/or 9 as shown in Table 1 are a lower dielectric constant and low water absorption property compared with the thing of a comparative example. Especially the laminate sheet obtained in Examples 1-6 is excellent in solder heat resistance, and the laminate sheet obtained in Examples 1-3 is excellent in peel strength.

[0030]

[Effect of the Invention]According to this invention, the resin composition which improved a lower dielectric constant and low water absorption property can be provided. Especially fire retardancy and adhesion can be improved by including a specific epoxy resin. By using the resin composition of this invention as prepreg and a laminate sheet, it has high heat resistance by low water absorption, and the characteristic that a dielectric constant is low can be provided.